

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-269112

(43)Date of publication of application : 15.10.1996

(51)Int.Cl.	C08F 2/20
	C08F 16/38
	C08K 3/20
	C08K 5/098
	C08L 29/04
	C08L 29/14

(21)Application number : 07-103049	(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE
(22)Date of filing : 03.04.1995	(72)Inventor : SHIBUYA MITSUO

(54) DISPERSION STABILIZER FOR SUSPENSION POLYMERIZATION OF VINYL COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a dispersion stabilizer which shows excellent dispersion formation and can produce a vinyl chloride resin excellent in reduced discoloration, when vinyl chloride monomer only or a monomer mixture containing the same as a main component is subjected to suspension polymerization.

CONSTITUTION: This dispersion stabilizer for suspension polymerization comprises a polyvinyl alcohol resin bearing carbonyl groups and containing a salt or hydroxide of a di- or trivalent metal in its molecule, preferably having ≥ 0.18 ultraviolet absorbance at wavelengths, 215nm, 280nm and 320nm, when 0.1wt.% resin aqueous solution is used for measurement.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁（J P）
(12)【公報種別】公開特許公報（A）
(11)【公開番号】特開平 8－2 6 9 1 1 2
(43)【公開日】平成 8 年（1 9 9 6）1 0 月 1 5 日
(54)【発明の名称】ビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤
(51)【国際特許分類第 6 版】

C08F	2/20	MBK
	16/38	MLC
C08K	3/20	
	5/098	
C08L	29/04	LGM
	29/14	LGY

【F I】

C08F	2/20	MBK	
	16/38	MLC	9166-4J
C08K	3/20		
	5/098		
C08L	29/04	LGM	
	29/14	LGY	

【審査請求】未請求

【請求項の数】1 0

【出願形態】F D

【全頁数】8

- (21)【出願番号】特願平 7－1 0 3 0 4 9
(22)【出願日】平成 7 年（1 9 9 5）4 月 3 日
(71)【出願人】
【識別番号】0 0 0 0 0 4 1 0 1
【氏名又は名称】日本合成化学工業株式会社
【住所又は居所】大阪府大阪市北区野崎町 9 番 6 号
(72)【発明者】
【氏名】渋谷 光夫
【住所又は居所】大阪府茨木市室山 2 丁目 1 3 番 1 号
日本合成化学工業株式会社中央研究所内

要約

(57)【要約】

【目的】

塩化ビニル単量体単独、又はこれを主体とする単量体混合物を懸濁重合させる場合において、分散性に優れ、かつ着色の少ない優れた塩化ビニル系樹脂を製造できる分散安定剤を提供する。

【構成】

分子内にカルボニル基を有し、かつ 2～3 価の金属の塩又は水酸化物を含有する

ポリビニルアルコール系樹脂からなり、好ましくは該ポリビニルアルコール系樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm, 280nm, 320nmのそれぞれの吸光度が0.18以上であるポリビニルアルコール系樹脂からなる。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内にカルボニル基を有し、かつ2～3価の金属の塩又は水酸化物を含有するポリビニルアルコール系樹脂からなることを特徴とするビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項2】

ポリビニルアルコール系樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm, 280nm, 320nmのそれぞれの吸光度が0.18以上であることを特徴とする請求項1記載のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項3】

ポリビニルアルコール系樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm, 280nm, 320nmのそれぞれの吸光度が0.4以上であることを特徴とする請求項1記載のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項4】

2～3価の金属がマグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウムから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項5】

塩が炭素数3以下の脂肪族カルボン酸であることを特徴とする請求項1～4いずれか記載のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項6】

塩又は水酸化物の含有量がポリビニルアルコール系樹脂に対して30～300μmol/gであることを特徴とする請求項1～5いずれか記載のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項7】

カルボニル基含有ポリビニルアルコール系樹脂を2～3価の金属の塩又は水酸化物の存在下で熱処理をしたことを特徴とする請求項1～6いずれか記載のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項8】

120～180℃で0.5～5時間熱処理したことを特徴とする請求項7記載のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項9】

熱処理前のカルボニル基含有量が0.03～2.5モル%であることを特徴とする請求項7または8記載のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項 10】

熱処理前のポリビニルアルコール系樹脂のカルボニル基がアセトアルデヒド共有下で重合を行うことにより導入されたことを特徴とする請求項 7～9 いずれか記載のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ビニル系化合物の懸濁重合時に用いるポリビニルアルコール（以下、PVAと略することがある）系樹脂の分散安定剤、特に塩化ビニルの懸濁重合用のPVA系樹脂の分散安定剤に関し、更に詳しくは、分散性に優れ、かつ着色の少ない塩化ビニル系重合体粒子を得るのに最適な塩化ビニルの懸濁重合用のPVA系樹脂の分散安定剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、工業的に塩化ビニル樹脂を製造する方法として、塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体と共重合し得る単量体との混合物を懸濁重合する方法が知られている。そして、その重合時にはPVA、メチルセルロース、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、ゼラチン等の分散安定剤が用いられ、中でも得られる塩化ビニル系重合体（樹脂）粒子の嵩密度、粒度分布、ポロシティ、可塑剤吸収性、残存モノマー等の物性改善に合わせて各種のPVAの分散安定剤が検討されている。該PVA系分散安定剤の中でも、PVA系分散安定剤の界面活性性能を向上させるという観点からPVA分子内のカルボニル基とこれに隣接したビニレン基に着目したPVA系分散安定剤が提案されている。

【0003】例えば、■0.2重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる280mμ(nm)及び320mμ(nm)の吸光度がそれぞれ0.2及び0.05以上で280mμ(nm)に対する320mμ(nm)の吸光度の比が0.30～1.00である部分ケン化PVA（特開昭51-45189号公報）、■重量平均重合度と数平均重合度との比が3.0以下で、0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる280mμ(nm)及び320mμ(nm)の吸光度がそれぞれ0.30以上及び0.15以上で280mμ(nm)に対する320mμ(nm)の吸光度の比が0.30以上であるPVA（特開昭61-108602号公報）、■ケン化度が75～85モル%で、0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる280mμ(nm)の吸光度が0.1以上、カルボキシル基の含有量が0.01～0.15モル%及び0.1重量%水溶液の曇点が50℃以上のPVA（特開平5-105702号公報）が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の■の部分ケン化PVAは、その公報に詳細に記載されているように部分ケン化PVAに塩類として酢酸ナトリウムの如き1価金属塩を加えて熱処理を行ってカルボニル基に隣接するビニレン基を生成させているため、共役系が長波長側に伸び易く、PVAや製造され

たPVC（ポリ塩化ビニル）の着色原因となり、又本出願人による上記の■及び■のPVAも実用性は高いものの該開示技術では、ビニレン基の生成効率が低く、該ビニレン基の生成量を熱処理により上げようとする該処理時にPVAの不溶化が起こり易く、ビニレン基の生成量を上げて界面活性能を更に向上させようという点ではまだまだ改善の余地を有するもので、特に懸濁重合時の界面活性能に優れ、かつ着色の少ない塩化ビニル系重合体（樹脂）の粒子を得るのに有効なPVA系樹脂の分散安定剤が望まれていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる事情に鑑み、本発明者が鋭意検討した結果、分子内にカルボニル基を有し、かつ2～3価の金属の塩又は水酸化物を含有し、特に0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm $[-CO-CH=CH-]$ の構造に帰属し、280nm $[-CO-(CH=CH)_2-]$ の構造に帰属し、320nm $[-CO-(CH=CH)_3-]$ の構造に帰属]のそれぞれの吸光度が0.18以上、好ましくは0.4以上であるPVA系樹脂が、ビニル系化合物、特に塩化ビニルの懸濁重合用分散安定剤として用いたとき、得られた塩化ビニル系重合体（樹脂）粒子が、嵩密度やポロシティ等の一般的な物性を満足しながら、特に分散性に優れ、かつ着色が少ない等の特性を有することを見だし本発明の完成に至った。以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】本発明のPVA系樹脂は、分子内にカルボニル基を有するもので、その製造方法は特に限定されず、周知の重合方法、例えば酢酸ビニルを重合してポリ酢酸ビニルを製造し、これをケン化する通常の製法において得られたPVA系樹脂を過酸化水素等の酸化剤で酸化処理するか、連鎖移動剤の共存下に重合を行う等、任意の方法でカルボニル基含有PVA系樹脂を調製する方法や1-メトキシ-ビニルアセテート等の共存下で酢酸ビニルを重合してポリ酢酸ビニルを製造し、これをケン化してカルボニル基含有PVA系樹脂を得る方法や酢酸ビニルの重合時にエアを吹き込んでポリ酢酸ビニルを得た後ケン化を行ってカルボニル基含有PVA系樹脂とする方法等が挙げられるが、工業的には上記の酢酸ビニル単量体をアルデヒド類やケトン類等の連鎖移動剤の共存下で重合を行い、更にケン化してカルボニル基を含有するPVA系樹脂を得る方法が特に有利である。以下、この方法について更に詳述する。

【0007】該方法に用いられる連鎖移動剤としてアルデヒド類には、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられ、ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数や目的とするPVAの重合度などにより多少異なるが、通常、酢酸ビニル単量体に対して0.1～5重量%、好ましくは0.5～3重量%が望ましい。また、連鎖移動剤の仕込み方法は、初期の一括仕込みでもよく、又重合反応時に仕込んでもよく、任意の方法で仕込むことにより、PVAの分子量分布のコントロールを行うことができる。

【0008】酢酸ビニルを重合するに当たっては特に制限はなく公知の重合方法が任意に用いられるが、普通メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアル

コール等のアルコールを溶媒とする溶液重合が実施される。勿論、バルク重合、乳化重合、懸濁重合も可能である。かかる溶液重合において酢酸ビニル単量体の仕込み方法は、分割仕込み、一括仕込み等任意の手段を用いて良い。重合反応は、アゾビスイソブチロニトリル、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスメトキシバレロニトリルなどの公知のラジカル重合触媒を用いて行われる。又反応温度は40℃～沸点程度の範囲から選択される。

【0009】このとき必要であれば酢酸ビニルと重合可能な単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルなどの不飽和カルボン酸或いはこれら不飽和酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのニトリル又はアミド、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸などのオレフィンスルホン酸或いはこれらの塩、酢酸ビニル以外のビニルエステル、飽和分岐脂肪酸ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、エチレン、 α -オレフィン、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン等を共重合させることも可能である。

【0010】ケン化に当たっては上記で得られる酢酸ビニル重合体をアルコールに溶解し、アルカリ触媒又は酸触媒の存在下に行われ、該アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。アルコール中の重合体の濃度は20～50重量%の範囲から選ばれる。アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒を用いることができ、酸触媒としては、塩酸、硫酸等の無機酸水溶液、p-トルエンスルホン酸等の有機酸を用いることができる。かかる触媒の使用量は酢酸ビニルに対して1～100ミリモル当量にすることが必要である。かかる場合、ケン化温度は特に制限はないが、通常10～70℃、好ましくは20～50℃の範囲から選ぶのが望ましい。反応は通常2～3時間にわたって行われる。

【0011】かくして得られたPVA系樹脂は、その分子内にカルボニル基を含有するものであるが、その含有量は0.05モル%以上が好ましく、更に好ましくは0.1モル%以上で、該含有量が0.05モル%未満では、ビニレン基の生成量が不十分となり好ましくない。また、該PVA系樹脂のケン化度は、65～98モル%が好ましく、更に好ましくは67～90モル%で、該ケン化度が65モル%未満では、水分散不良となり、逆に98モル%を越えると界面活性能が低下して塩ビモノマーの分散性が不良となり懸濁重合時にブロックを生成し易く好ましくない。該PVA系樹脂の平均重合度は、50～4000が好ましく、更に好ましくは100～3000で、該平均重合度が50未満では、保護コロイド性が低くなりすぎて懸濁重合時に凝集を起こし易くなり、逆に4000を越えるとPVA末端のビニレン基量が不足して界面活性能が不十分となり好ましくない。

【0012】更に、本発明では、上記の如きカルボニル基を含有したPVA系樹脂が2～3価の金属の塩又は水酸化物を含有することが必須で、該2～3価の金属としてはマグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム等を例示することが

でき、これら金属の塩又は水酸化物の具体例としては、酢酸マグネシウム4水和物、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、酪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酢酸亜鉛、水酸化アルミニウム等が挙げられ、中でも水及び／又はメタノール等に溶解して工業的に取り扱い易いという点で酢酸マグネシウム4水和物や酢酸カルシウムが好適に用いられる。これらの化合物は、上記のPVA系樹脂中に含有されていればよく、特にその添加方法は限定されず、上記の化合物をケン化前のペーストやケン化後のスラリー等に直接添加してもよいが、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、又は水に溶解させて3～15重量%程度の濃度の溶液状で、ケン化後のPVAスラリーに添加し、PVA系樹脂に分配させる方法が好ましい。また、PVA系樹脂中における該化合物の含有量としては、PVAに対して30～300 $\mu\text{mol/g}$ が好ましく、更に好ましくは40～200 $\mu\text{mol/g}$ で、該含有量が30 $\mu\text{mol/g}$ 未満では、ビニレン基の生成量が不足し、逆に300 $\mu\text{mol/g}$ を越えると、PVA系樹脂の着色や分解が激しく好ましくない。

【0013】本発明においては、上記の如く2～3価の金属の塩又は水酸化物を含有させることを特徴としているが、これらの化合物以外の例えば酢酸ナトリウム等の1価の金属化合物を本発明の効果を阻害しない範囲（2～3価の金属の塩又は水酸化物に対して1重量%以下）で併用することも可能である。本発明では、上記の如くカルボニル基をあらかじめ含有したPVA系樹脂に上記の2～3価の金属の塩又は水酸化物を含有させることがビニレン基の導入効率の点からは好ましいが、カルボニル基を含有しないPVA系樹脂に上記の2～3価の金属の塩又は水酸化物を含有させた後、熱処理等によりカルボニル基を含有させることも可能である。

【0014】上記の如く得られたPVA系樹脂は、分子内にカルボニル基を有し、かつ2～3価の金属の塩又は水酸化物を含有するものであるが、特にかかるPVA系樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm[$-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ の構造に帰属]、280nm[$-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_2-$ の構造に帰属]、320nm[$-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_3-$ の構造に帰属]のそれぞれの吸光度が0.18以上、更には0.4以上であるPVA系樹脂は、塩化ビニルの懸濁重合用分散安定剤として大変有用で、得られる塩化ビニル重合体樹脂の新なる物性の向上が望めるのである。以下、該PVA系樹脂の調整方法について、具体的に説明する。

【0015】該調整方法については、特に限定されないが、通常はPVA系樹脂を特定の熱処理に供する方法が挙げられる。該熱処理の温度条件は120～180℃が好ましく、更に好ましくは140～155℃で、該温度条件が120℃未満では、所望のビニレン基量が得られず、逆に180℃を越えると、熱処理による分解が激しく好ましくなく、また熱処理の時間としては0.5～5時間が好ましく、更に好ましくは1.5～5時間で該処理時間が0.5時間未満では、ビニレン基の生成量が不足し、逆に5時間を越えると、PVA系樹脂の着色の原因や水に対する不溶解分生成の原因となり好ましくない。また、溶融押出等により、熱処理を施すことも可能である。

【0016】また、上記の熱処理は、酸素濃度が20容量%以下の酸素雰囲気下で行うのが好ましく、更に好ましくは3～12容量%の雰囲気下である。該酸素濃度が20容量%を越える場合には、PVA系樹脂の着色が激しくなったり、又不溶化の原因となる恐れがあり好ましくない。かかる熱処理においては、公知の方法で得られたPVAに上記に示した金属塩を含有させたものを用いることができるが、良好な界面活性を得るために十分な量のビニレン基を生成せしめるためには、熱処理前のPVA系樹脂のカルボニル基の含有量は、0.03～2.5モル%であることが好ましい。かくして得られたPVA系樹脂は、0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm $[-CO-CH=CH-]$ の構造に帰属、280nm $[-CO-(CH=CH)_2-]$ の構造に帰属、320nm $[-CO-(CH=CH)_3-]$ の構造に帰属のそれぞれの吸光度が0.18以上に調整されたもので、該吸光度が0.18未満では、分散力が低下して好ましくなく、更に好ましくは0.4以上である。

【0017】次に、本発明のPVA系樹脂を分散安定剤として用いたビニル系化合物（塩化ビニル）の懸濁重合方法について説明する。懸濁重合する際には、通常水又は加熱水媒体に本発明のPVA系樹脂を分散安定剤として添加し、塩化ビニルモノマーを分散させて油溶性触媒の存在下で重合を行う。該PVA系樹脂（分散安定剤）は、粉末のまま或いは溶液状で添加することができる。また、該PVA系樹脂が、ケン化度が低く（67モル%未満程度）水分散体となる場合には、水分散液として添加することができる。特に溶液状においては、該PVA系樹脂が水溶性の場合には、水溶液で、又非水溶液の場合でもアルコール、ケトン、エステル等の有機溶媒又はこれら有機溶媒と水との混合溶媒に溶解させて溶液として添加することができる。水分散液においては、ケン化度が低くても、該PVA系樹脂が水への自己分散性をもつ場合は、そのまま水分散液に添加することができる。

【0018】該分散安定剤は重合の初期に一括仕込みしても、又重合の途中で分割して仕込んで良い。又、使用される触媒は油溶性の触媒であればいずれでも良く、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、 α - α -アゾビスイソブチロニトリル、 α - α -アゾビス-2,

4-ジメチル-バレロニトリル、アセチルシクロヘキシルスルホンイルパーオキシドあるいはこれらの混合物が使用される。重合温度は、当業者周知の範囲から任意に選択される。また、本発明のPVA系樹脂以外の公知の安定剤、例えば高分子物質を併用することも可能である。高分子物質としては、平均重合度100～4,000、ケン化度0～95モル%のPVA又はその誘導体が挙げられる。該PVAの誘導体としては、PVAのホルマー化物、アセタール化物、ブチラール化物、ウレタン化物、スルホン酸、カルボン酸等とのエステル化物などが挙げられる。更にビニルエステルとそれと共重合可能な単量体との共重合体ケン化物が挙げられ、該単量体としてはエチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸

類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩類、アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。しかし必ずしもこれに限定されるものではない。

【0019】又、上記のPVA以外的高分子物質としてはメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシアセチルセルロース、ナルボキシメチルセルロース、アミノメチルヒドロキシプロピルセルロース、アミノエチルヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体類、デンプン、トラガント、ペクチン、グルー、アルギン酸又はその塩、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸又はその塩、ポリメタアクリル酸又はその塩、ポリアクリルアミド、ポリメタアクリルアミド、酢酸ビニルとマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等不飽和酸との共重合体、スチレンと上記不飽和酸との共重合体、ビニルエーテルと上記不飽和酸との共重合体及び前記共重合体の塩類又はエステル類が挙げられる。重合時に助剤として各種界面活性剤あるいは無機分散剤等を適宜併用することも可能で、更には本発明のPVA系樹脂を助剤として使用することも可能である。

【0020】更に塩化ビニルの単独重合のみではなく、これと共重合可能な単量体との共重合も行われる。共重合可能な単量体としてはハロゲン化ビニリデン、ビニルエーテル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸及びそのエステル、マレイン酸又はその無水物、エチレン、プロピレン、スチレン等が挙げられる。また、塩化ビニルの重合時には、適宜使用される重合調整剤、連鎖移動剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、PH調整剤等を添加することも任意である。以上、主として塩化ビニルの重合について説明したが、本発明の分散安定剤は必ずしも塩化ビニル用に限定されるものではなく、スチレン、メタクリレート、酢酸ビニル等任意のビニル系化合物の懸濁重合用にも使用することができる。

【0021】

【作

用】本発明のPVA系樹脂は、分子内にカルボニル基を有し、かつ2～3価の金属の塩又は水酸化物を含有しており、特に該PVA系樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm, 280nm, 320nmのそれぞれの吸光度が0.18以上、好ましくは0.4以上であるとき、塩化ビニル等のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤に供したとき、得られた塩化ビニル系重合体（樹脂）粒子の分散性に優れ、かつ着色も少なくビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤として大変有用性が高く、又助剤として使用することも可能で、かかる分散安定剤を用いて懸濁重合された塩化ビニルは、フィルム、ホース、シート、ビニルレザー、ビニル鋼板、防水帆布、塗装布、工業用手袋、印刷用ロール、靴底、発泡体、人形、クッション等の用途に利用することができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明について実施例を挙げて更に詳しく説明する。尚、「部」或いは「%」とあるのは、特に断わりのない限り重量基準を表す。

実施例1〈分散安定剤の製造〉酢酸ビニル100部、アセトアルデヒド1.2部、メタノール4.7部及び酢酸ビニルに対して0.0092%のアセチルパーオキサイド(APO)を重合缶に仕込み、窒素置換後加熱して沸点下で重合を開始し、反応時間約5.7時間後に重合率91.8%に達した時点で重合を停止した。次いで未重合の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を水酸化ナトリウムで常法によりケン化して樹脂分12%のPVA系樹脂(重合度770、ケン化度71.7モル%、カルボニル基量0.16モル%)のケン化スラリー(酢酸メチル/メタノール=8/2(重量比)の溶媒)を調製した。

【0023】次に上記で調製したPVA系樹脂に金属化合物として酢酸マグネシウム4水和物の10%メタノール溶液をPVA系樹脂1kgに対して350gの割合で添加し、25℃で1時間攪拌後ヌッチェで振り切りを行って酢酸マグネシウム177 $\mu\text{mol/g}$ を含有したPVA系樹脂を得た。次いで、熱処理缶内で窒素下、110℃において2時間乾燥させた後、窒素：空気=1：1(容積比)のガスを100l/hrの速度で熱処理缶内に流し込んで、酸素濃度10%に保ちつつ145℃で3時間熱処理を行って本発明のPVA系樹脂を得た。得られたPVA系樹脂の特性は以下の通りであった。

重合度；730(JISK6726に準拠して測定)

ケン化度；72.0モル%酢酸マグネシウム含有量；177 $\mu\text{mol/g}$ (含有マグネシウム量より算出)

0.1重量%水溶液の波長215nmにおける吸光度；0.6000.1重量%水溶液の波長280nmにおける吸光度；0.6810.1重量%水溶液の波長320nmにおける吸光度；0.5200.2重量%水溶液の波長430nmにおける吸光度；0.258また、上記PVA系樹脂の溶解性を確認するために、以下の要領で不溶解率を調べた。

【0024】(溶解性)三角フラスコにPVA系樹脂5.0g及びイオン交換水120gを入れて、室温下で30分攪拌し、更に80℃で1時間攪拌を繰り返した後、20℃まで液温を下げて重量既知の化学分析用濾紙(a g)で全量を吸引濾過する。更に水50gで三角フラスコを洗浄して吸引濾過する操作を3回繰り返し、更にイオン交換水3lで吸引濾過を行った後、該濾紙を105℃で3時間乾燥させて重量(b g)を測定して、下式により溶解率(%)を算出して、溶解率が99.990以上を○、溶解率が99.990未満を×として、溶解性を調べた。

溶解率(%) = $100 - [(b - a) / 5.0 \times 100]$

【0025】〈塩化ビニルの懸濁重合〉攪拌器を備えた容量100lのステンレス製オートクレーブ中に攪拌下30℃の水150部、塩化ビニルモノマー10C部、上記で得られた分散安定剤(本発明のPVA系樹脂)0.09部及び重合媒体としてラウロイルパーオキサイドを0.2部の割合で仕込んで、回転数40Crpmで攪拌しながら重合温度57℃に調整し、懸濁重合を行って塩化ビニル樹脂(JISK

6721による嵩密度=0.600cc/g、残存モノマー=0.2ppm)を得た。得られた塩化ビニル樹脂の物性を以下の要領で調べた。

(分散性) 分散安定剤の重合時の分散性を調べるために、得られた塩化ビニル樹脂(粒子)の平均粒子径(μm)をタイラーメッシュ基準の金網を用いた乾式篩分析法により測定した。つまり、分散安定剤の分散性が良好なほど粒子径が小さく、かつ粒子径の分散剤添加量(A:0.09部、B:0.07部)依存性が小さく重合安定性が良好となる。

【0026】(粒度分布) JIS標準ふるい42メッシュ上の粗大粒子と250メッシュ下の微細粒子の含有量を重量%で表示。

(初期着色性) 得られた塩化ビニル樹脂(粒子)100部、DOP(ジオクチルフタレート)35部、エポキシ化大豆油1部およびバリウム亜鉛系安定剤2部を140℃で10分間ロール混練りを行った後、押出機で0.65mm厚のシートに成形した。次に、該シートを8枚重ね合わせて180℃で5分間熱プレス成形して、プレス板を作製し、該プレス板表面の着色(或いは変色)の有無を目視により観察した。

(フィッシュアイ) 得られた塩化ビニル樹脂(粒子)100部、DOP(ジオクチルフタレート)50部、ジオクチル錫ラウレート3部、ステアリン酸亜鉛1部、ステアリンアルコール0.5部及びカーボンブラック0.1部を155℃で3分間ロール混練りを行った後、押出機で0.3mm厚のシートに成形して100mm×100mm当たりのフィッシュアイの発生個数を測定し、その個数が2個以下を○、3個以上を×とした。

【0027】実施例2～9表1に示されるアセトアルデヒド、メタノール、アセチルパーオキサイド(APO)の仕込み量で実施例1に準じて所定の重合率に至るように重合を行い、表2及び3に示される分散安定剤(PVA系樹脂)を得て実施例1と同様に溶解性を調べた後、実施例1と同様に塩化ビニルの懸濁重合を行って、同様に分散性、着色性及びフィッシュアイを調べた。

比較例1 実施例1において、金属化合物(酢酸マグネシウム4水和物)を含有させなかった以外は、実施例1と同様に行って、表2及び3に記載の分散安定剤(PVA系樹脂)を得て、同様に溶解性、粒度分布、分散性、着色性及びフィッシュアイを調べた。

比較例2 実施例1において、金属化合物として酢酸マグネシウム4水和物に代えて酢酸ナトリウムを用いた以外は、実施例1と同様に行って、表2及び3に記載の分散安定剤(PVA系樹脂)を得て、同様に溶解性、粒度分布、分散性、着色性及びフィッシュアイを調べた。実施例及び比較例の溶解性、粒度分布、分散性、着色性及びフィッシュアイの測定結果を表4に示す。

【0028】

【表1】

アセトアルデヒド	MeOH	APO	重合率	(部)	(部)	(%)	(%)	実施例
1.	24.	70.	009291.8	#	21.	0400.	0490.	3
1.	0500.	0591.4	#	41.	0500.	0695.0	#	51.2
600.	0795.0	#	61.	0500.	0695.0	#	71.	050

0. 06 95. 0 " 8 0. 8 5 0 0. 0 5 9 0. 0 " 9 0. 6 3 0
0. 0 3 2 0. 0

註) MeOHはメタノール、APOはアセチルパーオキシドをそれぞれ表す。
酢酸ビニルの使用量はいずれも100部である。

【0029】

【表2】

ケン化度 重合度 カルボニル含有量 金属化合物 (モル%) (モル%) 種類
含有量($\mu\text{mol/g}$) 実施例 1 71.1/72.0 770/730 0. 1 6 Mg(OAc)₂ 1 7 7 " 2
72.0/73.0 800/768 0. 1 3 4 Mg(OAc)₂ 1 1 9 " 3 72.0/72.5 730/704
0. 1 6 Mg(OAc)₂ 1 0 5 " 4 71.5/71.8 700/690 0. 1 7 Mg(OAc)₂ 4 6 "
5 71.5/72.8 650/616 0. 1 9 Mg(OAc)₂ 1 7 7 " 6 71.5/73.0 700/690
0. 1 7 Ca(OAc)₂ 2 0 0 " 7 71.5/73.2 700/690 0. 1 7 P-Ca 3 0 0 "
8 78.0/79.2 800/764 0. 1 3 Mg(OAc)₂ 1 0 0 " 9 80.0/81.5 1600/1530
0. 0 8 Mg(OAc)₂ 6 5 比較例 1 71.1/71.6 770/772 0. 1 6 -- " 2
71.1/72.5 770/800 0. 1 6 NaOAc 1 7 7

註) ケン化度及び重合度は(熱処理前の値) / (熱処理後の値)を表し、カルボニル基含有量は熱処理前の値を表す。

略号は、以下の通り。

Mg(OAc)₂; 酢酸マグネシウム Ca(OAc)₂; 酢酸カルシウム
P-Ca; プロピオン酸カルシウム NaOAc; 酢酸ナトリウム 【0030】

【表3】

水溶液の各波長における吸光度 215nm 280nm 320nm 430nm
実施例 1 0. 650 0. 681 0. 520 0. 258 " 2 0. 632
0. 660 0. 540 0. 250 " 3 0. 598 0. 572 0. 505
0. 180 " 4 0. 525 0. 510 0. 510 0. 230 " 5
0. 727 0. 680 0. 550 0. 250 " 6 0. 580 0. 660
0. 495 0. 250 " 7 0. 550 0. 555 0. 494 0. 268 "
8 0. 700 0. 660 0. 500 0. 280 " 9 0. 500 0. 420
0. 400 0. 180 比較例 1 0. 300 0. 230 0. 324 0. 410
" 2 0. 348 0. 390 0. 331 0. 600

註) 215nm、280nm及び320nmは0. 1重量%水溶液で、430nmは0. 2重量%水溶液でそれぞれ測定した。

【0031】

【表4】

溶解性 粒度分布 分散性 (μm) 着色性 フィッシュアイ (%) A B 実施例 1 0
0/0 115 119 着色なし 0 " 2 00/0 120 124 着色なし 0 " 3
00/0 123 128 着色なし 0 " 4 00/0 123 128 着色なし 0 "
5 00/0 118 122 着色なし 0 " 6 00/0 125 130 着色なし 0
" 7 00/0 125 135 着色なし 0 " 8 00/0 128 133 着色なし
0 " 9 00/0 130 135 着色なし 0 比較例 1 0.2/0.1 135 *
着色あり x " 2 x0.2/0 131 * 着色あり x

註) *はブロックが発生して、均一な分散系が得られなかった。

粒度分布は (4.2メッシュ以上の粗大粒子の含有%) / (250メッシュ下の微細粒子の含有%)を表し、A及びBは分散安定剤の添加量がそれぞれ0.09部及び0.07部の時の分散性評価を表す。

【0032】実施例10実施例1において、分散安定剤を0.1部とし、重合温度を66℃とした以外は、実施例1と同様に行って、平均粒子径が130 μ m程度、かさ比重が0.6400cc/gの塩化ビニル樹脂を得ることができた。比較例3実施例10において、比較例2の分散安定剤を用いて同様に重合を行ったが、重合が安定せず、実施例10とほぼ同レベルの塩化ビニル粒子を得るには、実施例10に比べて約20%の分散安定剤の増量が必要であった。

【0033】

【発明の効果】本発明のPVA系樹脂は、分子内にカルボニル基を有し、かつ2～3価の金属の塩又は水酸化物を含有しており、特に該PVA系樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm, 280nm, 320nmのそれぞれの吸光度が0.18以上、好ましくは0.4以上であるとき、塩化ビニル等のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤に供したとき、得られた塩化ビニル系重合体(樹脂)粒子の分散性に優れ、かつ着色も少なくビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤として大変有用性が高く、又助剤として使用することも可能で、かかる分散安定剤を用いて懸濁重合された塩化ビニルは、フィルム、ホース、シート、ビニルレザー、ビニル鋼板、防水帆布、塗装布、工業用手袋、印刷用ロール、靴底、発泡体、人形、クッション等の用途に利用することができる。